



Auslegeschrift  
11 DE 29 00 099 B 2

51 Int. Cl. 3:

C 23 F 7/26

26

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:  
44 Bekanntmachungstag:

P 29 00 099.5-45  
3. 1. 79  
31. 10. 79  
23. 7. 81

30 Unionspriorität: 32 33 31  
27.04.78 US 899543

71 Anmelder:  
Rohco Inc., Cleveland, Ohio, US

72 Erfinder:  
Bishop, Craig V., Cleveland, Ohio, US; Foley, Thomas J.,  
Shaker Heights, Ohio, US; Frank, James M., Olmsted Falls,  
Ohio, US

56 Entgegenhaltungen:  
DE-OS 23 43 998  
Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd.  
»Chrom«, Teil A, Lieferung 2, Weinheim/Bergstraße 1963;

54 Wäßrige saure Beschichtungslösung zur Behandlung von Zink- oder Zinklegierungsoberflächen

## Patentansprüche:

1. Wäßrige saure, Chromionen, Fluoridionen, eine Säure und ein Oxidationsmittel enthaltende Beschichtungslösung zur Behandlung von Zink- oder Zinklegierungsoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß sie trivalentes Chrom als praktisch einzige Chromionen, ein anorganisches Halogenat oder ein Peroxid als Oxidationsmittel, und Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Sulfamidsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure als Säure enthält.

2. Beschichtungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Säure Schwefelsäure enthält.

Die Erfindung betrifft trivalentes Chrom enthaltende Beschichtungslösungen für die Behandlung von Zink- oder Zinklegierungsoberflächen. Sie betrifft insbesondere neue saure Beschichtungslösungen, die trivalentes Chrom als praktisch einzige Chromionen, Fluoridionen, eine von Salpetersäure verschiedene Säure sowie ein Oxidationsmittel enthalten.

Zur Bildung eines Überzugs, der das Metall gegen Korrosion schützt und auch als Unterlage zur Verbesserung der Haftung von anschließend aufgebrachten trocknenden organischen Finishes sind bereits verschiedene Umwandlungsüberzüge auf Metalloberflächen vorgeschlagen worden. Diese Umwandlungsüberzüge werden aufgebracht durch Behandeln der Oberflächen mit Lösungen von verschiedenen Chemikalien, die mit der Oberfläche reagieren unter Bildung des gewünschten Überzugs. Zu den üblicherweise verwendeten Umwandlungsüberzugs-Zubereitungen gehören wäßrige Phosphat- und Chromatlösungen. Zu den einfachsten Phosphatzubereitungen gehören die sogenannten Eisenphosphate, die beispielsweise Lösungen von Alkalimetallphosphaten umfassen und mit dem Eisen auf der Metalloberfläche reagieren unter Bildung eines Eisenphosphatüberzugs.

Es ist auch schon seit langem bekannt, daß Oberflächen von Zink und Legierungen auf Zinkbasis gegen Korrosion dadurch geschützt werden können, daß man sie mit einer hexavalenten Chrom enthaltenden Säurelösung behandelt (vgl. auch DE-OS 23 43 998). Diese Lösungen erwiesen sich als nachteilig. Es wurde andererseits auch darauf hingewiesen, daß der Angriff der Lösung an der zu schützenden Oberfläche erleichtert wird, wenn die Ausgangslösung eine geringe Menge trivalentes Chrom enthält, und es wurde vorgeschlagen, dieses trivalete Chrom einzuführen durch Zugabe einer Verbindung von trivalentem Chrom oder vorzugsweise durch Zugabe einer geringen Menge eines geeigneten Reduktionsmittels. Bei der Verwendung der Lösungen wird durch Reduktion von hexavalentem Chrom an den Zinkoberflächen immer mehr trivalentes Chrom gebildet, so daß die Konzentration an trivalentem Chrom allmählich ansteigt und die Lösung verworfen werden muß, wenn die Qualität des Überzugs durch die Verschlechterung (den Abbau) der Lösung beeinflußt wird. Zu Beispielen für Patentschriften, in denen Lösungen beschrieben sind, die Gemische von trivalentem Chrom und hexavalentem Chrom enthalten, gehören die US-Patentschriften 38 80 772, 37 95 549, 35 53 034, 34 04 046, 30 90 710, 29 11 332 und

## 29 02 392.

Die Behandlung von Zinkoberflächen mit Lösungen, in denen das Chrom vollständig in trivalentem Zustand vorliegt, ist beispielsweise in den US-Patentschriften 39 32 198, 36 47 569, 35 01 352 und 25 59 878 beschrieben. Lösungen von trivalentem Chrom sind auch in der britischen Patentschrift 14 61 244 beschrieben.

Die bisher bekannten Chromlösungen und die unter ihrer Verwendung hergestellten Überzüge waren jedoch nicht völlig zufriedenstellend, da sie nicht immer den Anforderungen der Zinkplattierungsindustrie genügen. Eine der wichtigen Anforderungen an die Chrom enthaltende Lösung ist die, daß sie in der Lage sein muß, auf der Zink- oder Zinklegierungsoberfläche ein klares (farbloses) bis hellblaues Finish zu erzeugen. Bisher war die Herstellung eines solchen Finish auf Zink, das mit einer Cyanid enthaltenden Lösung plattiert worden war, verhältnismäßig leicht, wenn man konventionelle Chromate verwendete, die hexavalente Chromverbindungen, manchmal in Kombination mit anderen Verbindungen, wie Nitraten, Fluoriden und Sulfaten, verwendete. Seit der Entwicklung von alkalischen Zinkplattierungslösungen vom Nicht-Cyanid-Typ ist die Herstellung eines geeigneten Finish auf dem Zink nach dem Chromatieren jedoch schwierig geworden. Die Schwierigkeiten resultieren im allgemeinen daraus, daß verhältnismäßig große Mengen an organischen Materialien aus den Zinkaufhellerkomponenten gemeinsam damit abgeschieden und darin eingeschlossen werden.

Ein weiteres Problem beim Chromatieren besteht darin, daß in dem Plattierungsbade eine Eisenverunreinigung auftritt, die zu einer Schwarzfärbung der Zinkplatte beim Chromatieren führt. Dieses Problem tritt häufig auf in alkalischen cyanidfreien Bädern, die aus Cyanid enthaltenden Bädern hergestellt werden sind. Cyanidbäder enthalten im allgemeinen verhältnismäßig große Mengen an komplex gebundenem Eisen in Form von Ferrocyaniden. Wenn die freie Cyanidkonzentration des Bades etwa den Wert 0 erreicht, beginnen sich diese Ferrocyanide während der Elektrolyse zu zersetzen und zusammen mit dem Zinkniederschlag wird Eisen abgeschieden. Dieses Problem kann auch in cyanidfreien Zinkbädern auftreten, in denen starke Chelatbildner oder Komplexbildner als Teil des Additivsystems verwendet werden. Die Eisenquelle ist in diesem Falle eingeschlepptes gelöstes Eisen aus den vorgesetzten Säurebeizbehältern. Das Eisenverfärbungsproblem tritt häufig auf bei Säurezinkplattierungsbädern, deren pH-Wert tief genug ist, so daß Eisen in dem Bad gelöst werden kann, entweder aus den nicht-plattierten Bereichen der behandelten Teile oder aus Teilen, die am Boden des Plattierungsbades liegen. Die allgemein anerkannte Erklärung für die Schwarzverfärbung ist die, daß die in konventionellen Chromaten verwendeten hexavalenten Chromverbindungen mit abgeschiedenen Eisen reagieren unter Bildung von schwarzen Eisenoxiden.

Ein anderer Nachteil der Lösungen vom hexavalenten Chrom-Typ ist der Bereich der Abfallbeseitigung. In jüngster Zeit hat die Betonung von Wasserverschmutzungsproblemen die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß Chromate starke Verschmutzungsmittel darstellen. Um den Wasserqualitätsstandards zu genügen, ist es häufig erforderlich, das Abwasser einer mehrstufigen Reinigung zu unterziehen, um Chromate aus den Abströmen zu entfernen. Typische Stufen der Stufenfolge umfassen die Reduktion von eventuell vorhandenem hexavalentem Chrom zu trivalentem

3 Chrom und die Ausfällung desselben beispielsweise mit Kalk. Diese Ausfällung führt zu einer Herabsetzung des Chromatgehaltes in dem Abwasserstrom; dieses Verfahren ist jedoch außerordentlich kostspielig.

Ein weiteres Problem, das bei Chromat-Finishes auftritt, wie sie weiter oben beschrieben worden sind, sind unzureichende Haftungseigenschaften, wenn bestimmte Farbanstriche auf die Chromatüberzüge aufgebracht werden, insbesondere bei der Einwirkung eines Salzsprays.

Es wurde nun gefunden, daß außerordentlich vorteilhafte, klare (durchsichtige) bis hellblaue Chromat-Finishes auf allen Typen von Zinkplatten, die der Zinkoberfläche eine überlegene Korrosionsbeständigkeit verleihen, erhalten werden können durch Verwendung einer wäßrigen sauren Beschichtungslösung, die trivalentes Chrom als praktisch einzige vorhandene Chromionen, ein anorganisches Halogenat oder ein Peroxid als Oxidationsmittel und Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Sulfamidsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure als Säure enthält.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige saure Chromionen, Fluoridionen, eine Säure und ein Oxidationsmittel enthaltende Beschichtungslösungen für die Behandlung von Zink- oder Zinklegierungsoberflächen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie trivalentes Chrom als praktisch einzige Chromionen, ein anorganisches Halogenat oder ein Peroxid als Oxidationsmittel und Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Sulfamidsäure, Phosphorsäure oder Essigsäure als Säure enthalten. Die trivalentes Chrom als praktisch einzige Chromionen enthaltenden Beschichtungslösungen werden vorzugsweise dadurch hergestellt, daß man eine wäßrige Lösung von hexavalentem Chrom mit einem für die Reduktion des gesamten hexavalenten Chroms zu trivalentem Chrom ausreichenden Reduktionsmittel reduziert. Chromatüberzüge auf Zink- und Zinklegierungsoberflächen werden dadurch hergestellt, daß man diese Oberflächen mit einer erfindungsgemäß wäßrigen sauren Lösung in Kontakt bringt.

Als Säure verwendet man vorzugsweise Schwefelsäure, als Oxidationsmittel verwendet man vorzugsweise ein Peroxid und die erfindungsgemäß Lösung enthält vorzugsweise auch eine geringe Menge eines kationischen Netzmittels. Die trivale Chrom-Lösung kann hergestellt werden durch Reduzieren einer wäßrigen Lösung von hexavalentem Chrom mit einem zur Reduktion des gesamten hexavalenten Chroms zu trivalentem Chrom ausreichenden Reduktionsmittel. Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß wäßrigen sauren Beschichtungslösungen durch einmaliges Eintauchen des Substrats ein zufriedenstellendes Chromat-Finish auf allen Typen von Zinkplattierungen über einen breiten Arbeitsbereich ergeben, unabhängig davon, ob die Zinkplattierung unter Verwendung eines Zinkplattierungsbades vom Cyanid-Typ oder vom cyanidfreien Typ aufgebracht worden ist. Metallsubstrate bzw. Metallformkörper mit Zink- oder Zinklegierungsoberflächen, die mit den erfindungsgemäß wäßrigen sauren Lösungen behandelt worden sind, weisen das gewünschte klare (durchsichtige) bis hellblaue Finish auf und sie zeichnen sich durch eine überlegene Korrosionsbeständigkeit aus.

Zu geeigneten anorganischen Reduktionsmitteln zur vollständigen Reduktion von hexavalentem Chrom zu trivalentem Chrom gehören Alkalimetalljodide, Eisen(II)salze, Schwefeldioxid, Alkalimetallsulfite, -bisulfite und -metabisulfite. Die Alkalimetallbisulfite und insbesondere Natrium- und Kaliummetabisulfite sind bevorzugt. Die Reduktionsmittel werden in Mengen verwendet, die für eine vollständige Reduktion von hexavalentem Chrom zu trivalentem Chrom ausreichen. Es sollte jedoch kein wesentlicher Überschuß an Sulfit oder Bisulfit vorliegen, da die Anwesenheit von Sulfit oder Bisulfit in der Endbehandlungslösung manchmal zur Bildung von »blauem Rost« auf der behandelten Metalloberfläche führt. Im allgemeinen sollte das Sulfit oder Bisulfit in einem Überschuß von weniger als 1 Gew.-% gegenüber der stöchiometrischen Menge, die für die vollständige Reduktion von hexavalentem Chrom zu trivalentem Chrom erforderlich ist, verwendet werden. Wenn weiteres Reduktionsmittel erforderlich ist, sollten Methanol oder ein ähnliches organisches Reduktionsmittel oder ein anderes anorganisches Reduktionsmittel als Sulfit oder Bisulfit zur Vervollständigung der Reduktion verwendet werden.

Ein besonders günstiges Verfahren zur Herstellung von trivalenten Chromlösungen, die zur Herstellung der erfindungsgemäß Beschichtungslösungen verwendet werden können, ist in der britischen Patentschrift 14 61 244 beschrieben.

Bei der Quelle für Fluoridionen in den erfindungsgemäß wäßrigen sauren Beschichtungslösungen kann es sich um irgendeine lösliche Fluoridverbindung handeln, solange die zusammen mit den Fluoridionen eingeführten Ionen sich nicht nachteilig auf das Leistungsvermögen der Lösung auswirken.

Es können Metall- oder Ammoniumfluoride verwendet werden. Zu typischen Fluoridmaterialien gehören Fluorwasserstoffsäure, Alkalimetallfluoride und Alkalimetallhydrogenfluoride, wie Natriumfluorid, Ammoniumfluorid, Natriumhydrogenfluorid, Ammoniumhydrogenfluorid und dergleichen. Da eine hohe Wasserlöslichkeit erwünscht ist, wenn immer dies möglich ist, sind leicht lösliche Fluoride, wie Natrium- oder Ammoniumbifluoride, bevorzugt.

Zu Beispielen für die erfindungsgemäß als Oxidationsmittel eingesetzten anorganische Halogenate gehören die Alkalimetallbromate und -chlorate. Bei dem Peroxid-Oxidationsmittel kann es sich um Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie Harnstoffperoxid, oder ein Metallperoxid, wie Natriumperoxid, Kaliumperoxid, Zinkperoxid, Strontiumperoxid, Bariumperoxid oder Bleidioxid, handeln. Im allgemeinen ist Wasserstoffperoxid bevorzugt, da damit keine zusätzlichen Ionen von außen eingeführt werden, welche das Leistungsvermögen der Beschichtungslösung nachteilig beeinflussen könnten.

Die erfindungsgemäß wäßrige saure Beschichtungslösung kann auch eine geringe Menge eines kationischen Netzmittels enthalten. Durch die Anwesenheit solcher Netzmittel wird die Stabilität der Beschichtungslösungen verbessert und sie scheinen die Zink- oder Zinklegierungsoberflächen zu passivieren, was zu einem verbesserten Korrosionsschutz für die mit einem Chromat beschichtete Oberfläche führt. Zu den Typen von kationischen Netzmitteln, die vorzugsweise in den erfindungsgemäß Beschichtungslösungen enthalten sind, gehören diejenigen, die von aliphatischen Aminen abgeleitet sind, und insbesondere diejenigen einer Reihe von kationischen Netzmitteln auf Aminbasis, die von der Firma Armak Company unter verschiedenen Handelsbezeichnungen erhältlich sind.

Die erfindungsgemäß wäßrigen sauren Beschichtungslösungen enthalten im allgemeinen pro Liter

Lösung etwa 0,1 bis etwa 1 g, vorzugsweise etwa 0,3 bis etwa 0,7 g trivale Chromionen, genügend Säure, vorzugsweise eine von Salpetersäure verschiedene Mineralsäure, zur Herabsetzung des pH-Wertes der Lösung auf einen Wert zwischen etwa 1 bis etwa 4, vorzugsweise zwischen etwa 1 und etwa 3. Bei der in den erfundungsgemäßen Beschichtungslösungen enthaltenen Menge an Oxidationsmittel handelt es sich um eine Menge, die für die Oxidation des trivalenten Chroms zu hexavalentem Chrom an der Grenzfläche zwischen der Zinkoberfläche und der Beschichtungslösung ausreicht, wo der pH-Wert höher ist als der pH-Wert der Masse der Lösung. Die Konzentration des Oxidationsmittels wird bestimmt durch das Aussehen der behandelten Zinkplattierung, bei der es sich vorzugsweise um ein blauweißes Finish handelt.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Beschichtungslösungen besteht darin, daß man zuerst eine trivale Chromlösung aus einer hexavalenten Chromlösung durch Reduktion herstellt, beispielsweise durch Reduktion von Chromsäure mit einer Mischung von Natrium- und Kaliummetabisulfiten, und Mischen der trivalenten Chromlösung mit der gewünschten Menge an Ammoniumbifluorid, Schwefelsäure und Wasser. Das Oxidationsmittel wird der obigen Lösung zugegeben zur Herstellung der erfundungsgemäßen Arbeitsbeschichtungslösung. Im allgemeinen wird das Oxidationsmittel unmittelbar vor der Verwendung der Chromlösung zugesetzt. Der Behandlungslösung können zusätzliche Mengen an Oxidationsmittel zugegeben werden, wenn die Qualität des Chromatüberzugs auf der Zinkoberfläche kontrolliert werden muß.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen wässrigen sauren Beschichtungslösungen wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Erfahrung keineswegs darauf beschränkt ist. In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Teile und Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Die Lösung dieses Beispiels wurde hergestellt durch Mischen der nachfolgend angegebenen Komponenten in den nachfolgend angegebenen Mengen und in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge:

1,1 Vol.-% einer Cr(III)-Verbindung, die durch Umsetzung von 94 g/l Chromsäure mit 86,5 g/l Kaliumbisulfit und 64 g/l Natriumbisulfit in Wasser hergestellt worden war,  
 3 cm<sup>3</sup>/l 96%ige Schwefelsäure,  
 3,6 g/l Ammoniumbifluorid,  
 0,25 ml/l eines organischen Zusatzes, bei dem es sich um eine Lösung von 32 cm<sup>3</sup>/l kationisches flüssiges Netzmittel auf Amin-Basis handelt und  
 2 Vol.-% 35%iges Wasserstoffperoxid.

#### Beispiel 2

Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch das Wasserstoffperoxid durch 7 g/l Natriumbromat ersetzt wurde.

#### Beispiel 3

Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch das Wasserstoffperoxid durch 10 g/l Natriumchlorat ersetzt wurde.

#### Beispiel 4

Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch das Wasserstoffperoxid durch 40 g/l Zinkperoxid ersetzt wurde.

#### Beispiel 5

Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch das Wasserstoffperoxid durch 20 g/l Harnstoffperoxid ersetzt wurde.

#### Beispiel 6

Es wurde eine Lösung hergestellt durch Mischen der nachfolgend angegebenen Komponenten in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge und in den nachfolgend angegebenen Mengen:

0,5 g/l Cr(III), enthalten in einer wässrigen Chrom(III)sulfat-Lösung,  
 20 3 cm<sup>3</sup>/l 96%ige Schwefelsäure,  
 3,6 g/l Ammoniumbifluorid,  
 0,25 ml/l organischer Zusatz wie in Beispiel 1 und  
 2 Vol.-% 35%iges Wasserstoffperoxid.

25 Diese Lösung wurde vor der Verwendung auf etwa 80°C erhitzt, um die richtige Hydratation des Cr(III) sicherzustellen.

#### Beispiel 7

30 Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Schwefelsäure durch 4 cm<sup>3</sup>/l konzentrierte Chlorwasserstoffsäure ersetzt wurde.

#### Beispiel 8

35 Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 7 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Schwefelsäure durch 5 cm<sup>3</sup>/l 85%ige Phosphorsäure ersetzt wurde.

#### Beispiel 9

40 Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Schwefelsäure durch 7 g/l Sulfamidsäure ersetzt wurde.

#### Beispiel 10

45 Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch als organischer Zusatz 32 cm<sup>3</sup>/l eines Netzmittels in Wasser verwendet wurde.

#### Beispiel 11

50 Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch kein organischer Zusatz in die Lösung eingeführt wurde.

#### Beispiel 12

55 Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 6 hergestellt, wobei diesmal jedoch kein organisches Netzmittel der Lösung zugesetzt wurde.

#### Beispiel 13

60 Es wurde eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 6 hergestellt, wobei diesmal jedoch als trivale Chromquelle etwa 0,5 g/l Chrom(III) in Form einer wässrigen Chrom(III)acetatlösung verwendet wurden.

65 Beim Beschichten, bei dem die erfundungsgemäße Beschichtungslösung verwendet wird, wird die Zinkoberfläche zuerst auf chemische und/oder physikalische Weise gereinigt, um eventuell vorhandenes Fett,

Schmutz oder Oxide zu entfernen, wobei eine derartige Behandlung aber nicht immer erforderlich ist. Nach dem Spülen der Oberfläche mit Wasser wird die Zinkoberfläche dann mit der erfundungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösung behandelt. Dann wird die Beschichtung durchgeführt unter Anwendung irgendeines der üblichen Verfahren, beispielsweise durch Sprüh-, Bürst-, Tauch-, Walzen-, Umkehrwalzen- und Fließbeschichtung. Die erfundungsgemäße Beschichtungsmasse eignet sich besonders gut in einem Tauchbeschichtungssystem.

Der pH-Wert der erfundungsgemäßen Beschichtungslösungen während des Auftrags beträgt im allgemeinen etwa 1 bis etwa 4, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 3. Da das aus einem bereits gebildeten trivalenten Chromsalz (z. B. Chromchlorid) oder durch Reduktion von hexavalentem Chrom mit bestimmten Reduktionsmitteln, wie Schwefeldioxid, hergestellte Konzentrat für die Herstellung einer Metallreinigungslösung mit einem pH-Wert innerhalb des gewünschten Bereiches zu sauer sein kann, kann es erforderlich sein, den pH-Wert des Konzentrats einzustellen oder die Lösung durch Zugabe eines alkalischen Reagens zu behandeln. Zu solchen Reagentien gehören Ammoniumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Wenn Bisulfid als Reduktionsmittel für das Chrom verwendet wird, kann es manchmal erforderlich sein, das zum Verdünnen des Konzentrats verwendete Wasser anzusäubern zur Herstellung der Behandlungslösung, um so die Bildung eines Niederschlags oder eines Kolloids während der Verdünnung zu vermeiden. Die bevorzugte Säure für die Einstellung des pH-Wertes der Lösung ist Schwefelsäure.

Die Temperatur des Auftrags der Beschichtungslösungen auf die Metalloberfläche liegt in der Regel zwischen etwa 10 und etwa 50, vorzugsweise zwischen etwa 20 und etwa 35°C. Wenn das Auftragen durch Tauchen oder Eintauchen erfolgt, wird eine Tauch- oder Eintauchzeit von etwa 10 bis etwa 30 Sekunden, vorzugsweise von etwa 10 Sekunden, angewendet. Wenn zusätzliche Zeit erforderlich ist, um das gewünschte blauweiße Finish zu erzielen, ist dies ein Anzeichen dafür, daß die Beschichtungsmasse an einem oder mehreren ihrer Bestandteile ergänzt werden muß.

Nach der Chromatbehandlung kann die Oberfläche mit Wasser gespült werden, in der Regel ebenfalls bei einer Temperatur unterhalb etwa 50°C, und dann wird sie getrocknet. Das Trocknen kann durch Blasen mit Luft bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen, in der Regel bis zu etwa 65°C, durchgeführt werden.

Bei dem auf die Zinkoberflächen unter Anwendung des erfundungsgemäßen Verfahrens aufgebrachten Umwandlungsüberzug handelt es sich im allgemeinen um ein blauweiß gefärbtes Finish. Die erfundungsgemäßen Chromatüberzüge ergeben nicht nur eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit und Anstrichhaftung, sondern sie verleihen dem Metall auch ein attraktives Aussehen.

Die nachfolgend beschriebenen Beispiele erläutern das Verfahren zum Beschichten von Zinkoberflächen mit erfundungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösungen.

#### Beispiel A

Frisch plattierte Zinkplatten wurden etwa 15 bis etwa 30 Sekunden lang in die Lösung des Beispiels 1 eingetaucht, so daß eine blaue Farbe auf der Oberfläche erschien. Die Platten wurden aus der Lösung herausgenommen, mit Wasser gespült und über einen Zeitraum

von 48 Stunden bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Die getrockneten Platten wurden einem 5%igen wäßrigen neutralen Kochsalzlösungsspray ausgesetzt. Nach 24 Stunden wiesen die Platten nur 0 bis 10% der Oberfläche weißes Korrosionsprodukt auf und nach 50 Stunden in dem Salzspray zeigten einige Platten noch keine weiße Korrosion.

Wenn das gleiche Verfahren mit frisch platierten Zinkplatten des gleichen Typs durchgeführt wurde, wobei die Beschichtungslösung jedoch kein Wasserstoffperoxid (Oxidationsmittel) enthielt, und wenn die behandelten Platten dem gleichen wäßrigen neutralen Kochsalzlösungsspray ausgesetzt wurden, wiesen die Platten nach 24 Stunden 80 bis 100% der Oberfläche weiße Korrosionsprodukte auf.

#### Beispiel B

Das Verfahren des Beispiels A wurde wiederholt, wobei diesmal als Beschichtungslösung die in Beispiel 12 hergestellte Beschichtungslösung verwendet wurde. Das heißt, in der Beschichtungslösung war kein organisches kationisches Netzmittel enthalten. Die auf diese Weise hergestellten, mit einem Chromatüberzug versehenen Zinkplatten unterlagen, wie gefunden wurde, etwas stärker der Bildung von weißem Rost in dem Salzspray. Diese Platten wiesen jedoch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit auf im Vergleich zu einer ähnlichen Beschichtungsmasse, in der kein Oxidationsmittel enthalten war.

Wie bereits weiter oben angegeben, können die erwünschten Ergebnisse, die in den obigen Beispielen A und B erläutert sind, mit den erfundungsgemäßen Beschichtungsmassen auf allen Typen von Zinkplattierungen und innerhalb eines breiten Arbeitsbereichs der Chromatkomponenten erzielt werden. Die erfundungsgemäßen Beschichtungsmassen eignen sich daher auf Zinkplattierungen, die durch alkalische Zinkplattierungslösungen vom cyanidfreien Typ, alkalische Zinkplattierungslösungen vom Cyanid-Typ und saure Zinklösungen abgeschieden worden sind.

Nachdem ein Metallsubstrat nach dem erfundungsgemäßen Verfahren und mit der erfundungsgemäßen Zubereitung behandelt worden ist, ist es häufig bevorzugt, eine organische Beschichtungsmasse aufzubringen, bei der es sich um einen trocknenden Überzug, wie z. B. einen Farbanstrich, einen Lack, einen Firnis, ein Kunsthars oder Email handeln kann, oder einen elektrostatisch abgeschiedenen Pulverüberzug handelt. Beispiele für trocknende Überzüge, die verwendet werden können, sind Acryl-, Alkyd-, Epoxy-, Phenol-, Melamin- und Polyvinylalkohol-Harze und -Farbanstriche.

Das Aufbringen einer trocknenden Beschichtungsmasse kann nach irgendeinem der üblichen Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Aufbürsten, Aufsprühen, Eintauchen, Walzenbeschichten, Fließbeschichten, durch elektrostatische oder elektrophoretische Anziehung. Das beschichtete Substrat (Formkörper) wird dann auf die für die verwendete trocknende Beschichtungsmasse am besten geeignete Weise, beispielsweise durch Lufttrocknung, bei Umgebungstemperatur oder bei erhöhter Temperatur, durch Brennen in einem Ofen oder durch Brennen unter Verwendung von Infrarotlampen, getrocknet. In den meisten Fällen beträgt die Dicke des getrockneten Films aus der trocknenden organischen Beschichtungsmasse etwa 0,0025 bis etwa 0,254 mm, häufig liegen sie zwischen 0,0076 und 0,127 mm.

Aus der obigen Beschreibung geht hervor, daß durch die vorliegende Erfindung die folgenden Vorteile erzielt werden: Vermeidung des Vorliegens von hexavalentem Chrom als Verschmutzungsmittel in dem Verfahrensstrom, leichte Kontrolle, da die Notwendigkeit der Zugabe der Komponenten leicht anhand des Aussehens der Teile bestimmt werden kann, Verwendbarkeit der

gleichen Chromlösung auf fast allen Zinkplattierungstypen ungeachtet des angewendeten Beschichtungsverfahrens, gute Reproduzierbarkeit des Finish-Aussehens, gute Haftung des Anstrichs an dem behandelten Metall und gute Korrosionsbeständigkeit, insbesondere wenn kationische Netzmittel in der Beschichtungslösung enthalten sind.